

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 4月11日
Date of Application:

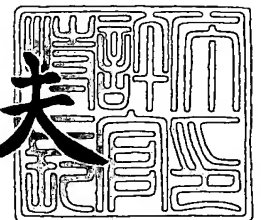
出願番号 特願2003-107372
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-107372]

出願人 フード・セーフティ・イノベーション技術研究組合
Applicant(s):

2003年12月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3101959

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0303181

【提出日】 平成15年 4月11日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 A23L 2/02
A23L 2/74
B01D 61/42

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県那須郡西那須野町大字西富山 1 7 番地 カゴメ株式会社総合研究所内

【氏名】 住村 克暢

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県那須郡西那須野町大字西富山 1 7 番地 カゴメ株式会社総合研究所内

【氏名】 牛島 英貴

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県那須郡西那須野町大字西富山 1 7 番地 カゴメ株式会社総合研究所内

【氏名】 早川 喜郎

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県那須郡西那須野町大字西富山 1 7 番地 カゴメ株式会社総合研究所内

【氏名】 石黒 幸雄

【特許出願人】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋小伝馬町 1 7 番 1 7 号

【氏名又は名称】 フード・セーフティ・イノベーション技術研究組合

【代表者】 田中 隆治

【代理人】**【識別番号】** 100081798**【住所又は居所】** 愛知県名古屋市中区上前津 2 丁目 8 番 1 4 号 矢頭ビル
7 階**【弁理士】****【氏名又は名称】** 入山 宏正**【電話番号】** 052-323-7112**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 007043**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 野菜汁からの硝酸性窒素の除去方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 野菜汁を濃縮し、その濃縮物を電気透析することを特徴とする野菜汁からの硝酸性窒素の除去方法。

【請求項 2】 野菜汁が葉菜類由来のものである請求項 1 記載の野菜汁からの硝酸性窒素の除去方法。

【請求項 3】 葉菜類がセロリ、ハウレン草及びケールから選ばれる少なくとも一つを含むものである請求項 2 記載の野菜汁からの硝酸性窒素の除去方法。

【請求項 4】 野菜汁が S V 1 0 % 以下に調整したものである請求項 1 ～ 3 のいずれか一つの項記載の野菜汁からの硝酸性窒素の除去方法。

【請求項 5】 野菜汁を B r i x 1 0 ～ 6 0 % に濃縮する請求項 1 ～ 4 のいずれか一つの項記載の野菜汁からの硝酸性窒素の除去方法。

【請求項 6】 野菜汁を B r i x 2 0 ～ 4 0 % に濃縮する請求項 1 ～ 4 のいずれか一つの項記載の野菜汁からの硝酸性窒素の除去方法。

【請求項 7】 濃縮物を膜面線速 0 . 5 ～ 1 0 cm / 秒で流して電気透析する請求項 1 ～ 6 のいずれか一つの項記載の野菜汁からの硝酸性窒素の除去方法。

【請求項 8】 濃縮物を 1 0 ℃ 以下で電気透析する請求項 1 ～ 7 のいずれか一つの項記載の野菜汁からの硝酸性窒素の除去方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は野菜汁からの硝酸性窒素の除去方法に関する。野菜類から搾汁して得た野菜汁には野菜類由来の硝酸性窒素、すなわち硝酸イオンを形成する窒素が含まれていることが多い。かかる硝酸性窒素は健康に害を及ぼす成分であることが知られている。したがって、野菜汁からはこれに含まれる硝酸性窒素を除去することが望まれる。本発明は野菜汁からこれに含まれる硝酸性窒素を効率的に除去する方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、野菜汁から硝酸性窒素を除去する方法として、イオン交換樹脂を用いる方法が知られている（例えば特許文献1及び2参照）。しかし、かかる従来法には、イオン交換樹脂の洗浄や交換等の作業が誠に厄介であり、またイオン交換樹脂に野菜汁本来の香味成分が吸着されたり、イオン交換樹脂の臭気が野菜汁に付く等、多くの問題がある。一方、硝酸性窒素を含む水の処理方法として、水を電気透析する方法が知られている（例えば特許文献3～5参照）。しかし、かかる水の処理方法と同様に野菜汁をそのまま電気透析しても、野菜汁から硝酸性窒素を効率的に除去できないという問題がある。

【0003】

【特許文献1】

特開昭59-31678号公報

【特許文献2】

特開平11-290041号公報

【特許文献3】

特開平7-171574号公報

【特許文献4】

特開平9-75990号公報

【特許文献5】

特開平9-103799号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、作業性良く、また野菜汁本来の香味を損なうことなく、野菜汁から硝酸性窒素を効率的に除去する方法を提供する処にある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

前記の課題を解決する本発明は、野菜汁を濃縮し、その濃縮物を電気透析することを特徴とする野菜汁からの硝酸性窒素の除去方法に係る。

【0006】

本発明において対象となる野菜汁はそれが硝酸性窒素を含むものである限り、その種類、言い替えればその原料となる野菜の種類に特に制限はない。しかし本発明は、一般に硝酸性窒素を多く含む緑色野菜類の野菜汁、なかでもセロリ、ホウレン草、ケール等の葉菜類の野菜汁に対してより効果の発現が高い。

【0007】

本発明では、前記のような野菜汁を濃縮する。濃縮手段は、常圧濃縮、減圧濃縮、逆浸透濃縮等、特に制限されないが、野菜汁本来の香味をできるだけ損なわないようにするため、減圧濃縮又は逆浸透濃縮が好ましい。詳しくは後述するように、野菜汁を濃縮し、その濃縮物を電気透析すると、野菜汁をそのまま電気透析する場合に比べて、硝酸性窒素をはるかに効率的に除去できる。

【0008】

濃縮に先立って、野菜汁のSVを10%以下に調整しておくのが好ましく、5%以下に調整しておくのがより好ましい。野菜汁のSVが10%超であると、そのような野菜汁を所望通りに濃縮するのが難しくなったり、又は所望通りに濃縮できても、その濃縮物にこれを電気透析するのに必要な流動性を持たせるのが難しくなるからである。ここでSVは、スラッジボリューム (Sludge Volume) であり、野菜汁10mlを長さ105mmの遠心沈澱管にとり、回転半径14.5cm、回転数3000回/分、時間10分の条件で遠心分離したときの、全体に対する沈澱物の割合を意味する。かかるSVの調整は、通常濾過、精密濾過、限外濾過等の濾過や遠心分離で行なうことができる。

【0009】

野菜汁の濃縮度合いは特に制限されないが、Brix10～60%に濃縮するのが好ましく、Brix20～40%に濃縮するのがより好ましい。詳しくは後述するように、野菜汁を濃縮し、その濃縮物を電気透析すると、濃縮に伴って硝酸性窒素の除去効率が向上する。その状況は、Brix10%迄は急激に向上し、その後はやや緩やかに向上して、Brix60%ではほぼ一定になる。濃縮や電気透析における作業面、これらに用いる装置面での制約も考慮すると、野菜汁の濃縮及びその濃縮物の電気透析を安定して且つ円滑に行ない、その上で硝酸性窒

素を効率的に除去するためには、野菜汁を B r i x 20～40% に濃縮するのが最適である。

【0010】

本発明では、前記したように野菜汁を濃縮し、その濃縮物を電気透析する。電気透析に用いる装置はそれが1価の陰イオン (NO_3^-) の形態をとる硝酸性窒素を除去できるものである限り特に制限されないが、通常は陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを交互に配設したものをを用いる。電気透析の条件も特に制限されないが、濃縮物を膜面線速 0.5～10 cm/秒で流して電気透析するのが好ましい。膜面線速 0.5 cm/秒未満であると、限界電流密度が低下して、硝酸性窒素の除去効率が悪くなり易く、逆に膜面線速が 10 cm/秒超であると、圧力損失が増大して、イオン交換膜の耐圧を超える場合が生じるからである。ここで膜面線速は、イオン交換面を臨む箇所での濃縮物の線速を意味する。また電気透析時の濃縮物の温度は、10℃以下とするのが好ましく、5℃前後とするのがより好ましい。電気透析中における雑菌汚染を防止するためである。

【0011】

【発明の実施の形態】

図1は本発明の実施状態を例示する全体図である。図1では野菜汁の濃縮物をバッチ式で電気透析している。野菜汁を濃縮し、その濃縮物をタンク11へ入れる。濃縮物はタンク11からポンプ21及び冷却器31を介して電気透析膜スタック41へ供給され、ここで電気透析されて硝酸性窒素が除去された後、タンク11へ戻され、以下同様に循環するようになっている。また除去された硝酸性窒素の濃縮液がタンク12からポンプ22及び冷却器32を介して電気透析膜スタック41へ供給された後、タンク12へ戻され、以下同様に循環するようになっている。更に電極液がタンク13からポンプ23を介して電気透析膜スタック41へ供給された後、タンク13へ戻され、以下同様に循環するようになっている。

【0012】

電気透析膜スタック41には、図示しない陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とが交互に配設されており、交互に配設されたこれらのイオン交換膜の一方に図示

しない陽極が、また他方に図示しない陰極が挿入されている。かかる電気透析膜スタック 41 それ自体は、例えば特開平 9-103799 号公報に記載されているような公知のものである。濃縮物について前記のような電気透析を所定時間行なうと、タンク 11 には硝酸性窒素の除去された濃縮物が貯留される。

【0013】

【実施例】

試験区分 1

図 1 について前述した実施状態にしたがい、下記のようにハウレン草汁、ケール汁及びこれらの各濃縮物を電気透析した。

ハウレン草汁及びその濃縮物：ハウレン草を洗浄し、95℃で3分間ブランチングして、破碎した後、スクリュープレスを用いて圧搾搾汁し、遠心分離して、Brix 3%でSV1%のハウレン草汁を得た。このハウレン草汁をロータリーエバポレーターで減圧濃縮し、Brix 10%、20%、30%、40%、50%及び60%の各濃縮物を得た。以上のハウレン草汁及びその各濃縮物について電気透析を行なった。

ケール汁及びその濃縮物：ケールを洗浄し、95℃で3分間ブランチングして、破碎した後、スクリュープレスを用いて圧搾搾汁し、遠心分離して、Brix 5%でSV1%のケール汁を得た。このケール汁をロータリーエバポレーターで減圧濃縮し、Brix 10%、20%、30%、40%、50%及び60%の各濃縮物を得た。以上のケール汁及びその各濃縮物について電気透析を行なった。

電気透析装置：1価選択性陽イオン交換膜（旭化成社製の商品名アシプレックス K192）と1価選択性陰イオン交換膜（旭化成社製の商品名アシプレックス A192）とを交互に配設した有効膜面積0.055m²の電気透析膜スタックを備える小型電気透析装置（旭化成社製のS3型電気透析装置）。

電気透析条件：ハウレン草汁、ケール汁及びこれらの各濃縮物の温度10℃で膜面線速1.0cm/秒。

【0014】

電気透析前及び電気透析後におけるハウレン草汁、ケール汁及びこれらの各濃縮物について硝酸性窒素の濃度（ppm）をイオンクロマト（ダイオネックス社

製のDX550)により分析し、硝酸性窒素の除去効率を求めた。結果を図2に示した。図2は横軸に電気透析したもののBrix(%)を目盛っており、縦軸にイオン交換膜1m²当たり且つ電気透析1時間当たりの硝酸性窒素の除去量(g)で硝酸性窒素の除去効率(g/h/m²)を目盛っていて、図2中の1はホウレン草汁及びその各濃縮物の場合を、また2はケール汁及びその各濃縮物の場合を示している。

【0015】

図1の結果から、ホウレン草汁又はケール汁を濃縮し、その濃縮物を電気透析すると、ホウソウ草汁又はケール汁をそのまま電気透析する場合に比べ、硝酸性窒素をはるかに効率的に除去できることが解る。またホウレン草汁又はケール汁を濃縮し、その濃縮物を電気透析すると、濃縮に伴って硝酸性窒素の除去効率が向上することが解る。そしてその状況は、Brix10%迄は急激に向上し、その後はやや緩やかに向上して、Brix60%でほぼ一定になることが解る。

【0016】

試験区分2

試験区分1と同様にして、Brix20%に濃縮したホウレン草汁の濃縮物を電気透析し、その処理時間(分)毎で濃縮物における硝酸性窒素の濃度(ppm)を分析した。結果を図3に示した。図3は横軸に電気透析の処理時間(分)を目盛っており、縦軸に濃縮物の硝酸性窒素の濃度(ppm)を濃縮前のホウレン草汁のBrix3%に換算すなわち希釈したときの濃度(ppm)で示している。

【0017】

また試験区分1と同様にして、Brix20%に濃縮したケール汁の濃縮物を電気透析し、その処理時間(分)毎で濃縮物における硝酸性窒素の濃度(ppm)を分析した。結果を図4に示した。図4は横軸に電気透析の処理時間(分)を目盛っており、縦軸に濃縮物の硝酸性窒素の濃度(ppm)を濃縮前のケール汁のBrix5%に換算すなわち希釈したときの濃度(ppm)で示している。

【0018】

試験区分3

試験区分1と同様にして、B r i x 10%、20%及び30%に濃縮したハウレン草汁の各濃縮物を電気透析した。但し、ここでは膜面線速 (cm/秒) を表1記載の6段階で変えて電気透析し、硝酸性窒素の除去効率 (g/h/m²) を求めた。B r i x 20%の濃縮物を膜面線速1.0cm/秒で電気透析したときの硝酸性窒素の除去効率 (g/h/m²) を1として、相対的な結果を表1にまとめて示した。

【0019】

【表1】

Brix (%)	線 速 (cm/秒)					
	0.1	0.5	1	2	5	10
10	0.2	0.4	0.5	0.6	0.7	0.7
20	0.4	0.9	1.0	1.2	1.4	1.6
30	0.4	0.9	1.1	1.3	1.4	1.5

【0020】

表1の結果から、膜面線速を0.5cm/秒未満にすると、硝酸性窒素の除去効率が悪くなる傾向を示すことが解る。

【0021】

試験区分4

試験区分1と同様にしてB r i x 20%に減圧濃縮したハウレン草汁の濃縮物を電気透析し、電気透析した濃縮物を濃縮前の元のハウレン草汁のB r i x 3%に水希釈して戻し、硝酸性窒素の濃度43ppmのハウレン草汁を得た。別に、試験区分1と同様にしてB r i x 20%に減圧濃縮したハウレン草汁の濃縮物を濃縮前の元のハウレン草汁のB r i x 3%に水希釈して戻し、戻したハウレン草汁2Lに強塩基性イオン交換樹脂（オルガノ社製の商品名アンバーライトIRA400）200mlを加え、攪拌してイオン交換処理し、硝酸性窒素の濃度47ppmのハウレン草汁を得た。双方を2点比較の官能評価に供し、どちらかが好ましいかを選択させた。官能評価は男性15名及び女性15名の合計30名で行ない、結果を表2に示した。

【0022】

また試験区分1と同様にしてBrix 20%に減圧濃縮したケール汁の濃縮物を電気透析し、電気透析した濃縮物を濃縮前の元のケール汁のBrix 5%に水希釈して戻し、硝酸性窒素の濃度47ppmのケール汁を得た。別に、試験区分1と同様にしてBrix 20%に減圧濃縮したケール汁の濃縮物を濃縮前の元のケール汁のBrix 5%に水希釈して戻し、戻したケール汁2Lに強塩基性イオン交換樹脂（オルガノ社製の商品名アンバーライトIRA400）200mlを加え、攪拌してイオン交換処理し、硝酸性窒素の濃度45ppmのケール汁を得た。双方を2点比較の官能評価に供し、どちらかが好ましいかを選択させた。官能評価は男性15名及び女性15名の合計30名で行ない、結果を表2に示した。

【0023】

【表2】

対 象	電気透析した方を好ましいとした人数	危険率
ハウレン草汁	24人	0.1%
ケール汁	25人	0.1%

【0024】

【発明の効果】

既に明らかなように、以上説明した本発明には、作業性良く、また野菜汁本来の香味を損なうことなく、野菜汁から硝酸性窒素を効率的に除去できるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施状態を例示する全体図。

【図2】

本発明において野菜汁の濃度度合いと硝酸性窒素の除去効率との関係を例示するグラフ。

【図3】

本発明においてハウレン草汁の濃縮物を電気透析したときの処理時間と硝酸性

窒素の濃度との関係を例示するグラフ。

【図 4】

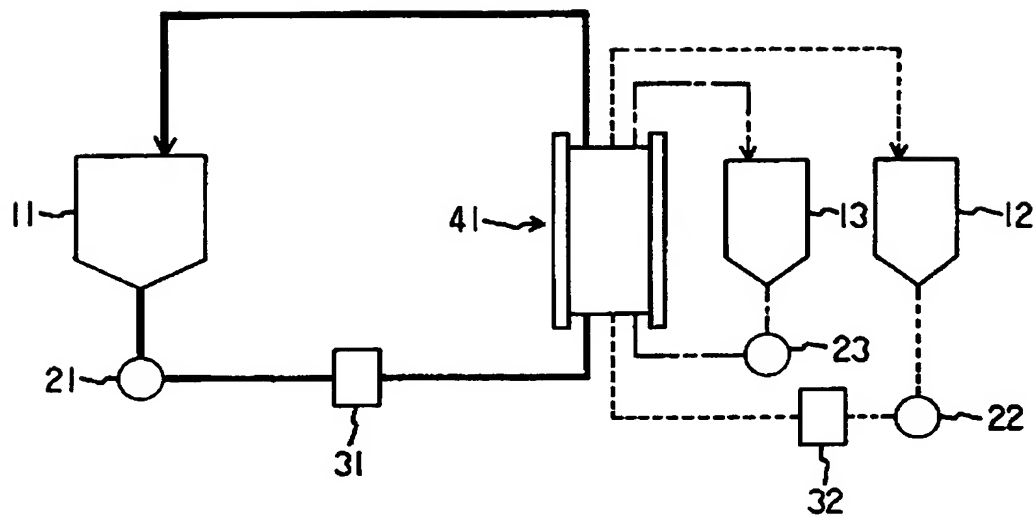
本発明においてケール汁の濃縮物を電気透析したときの処理時間と硝酸性窒素の濃度との関係を例示するグラフ。

【符号の説明】

1 1 ～ 1 3 ・ ・ タンク、 2 1 ～ 2 3 ・ ・ ポンプ、 3 1 , 3 2 ・ ・ 冷却器、 4 1
・ ・ 電気透析膜スタック

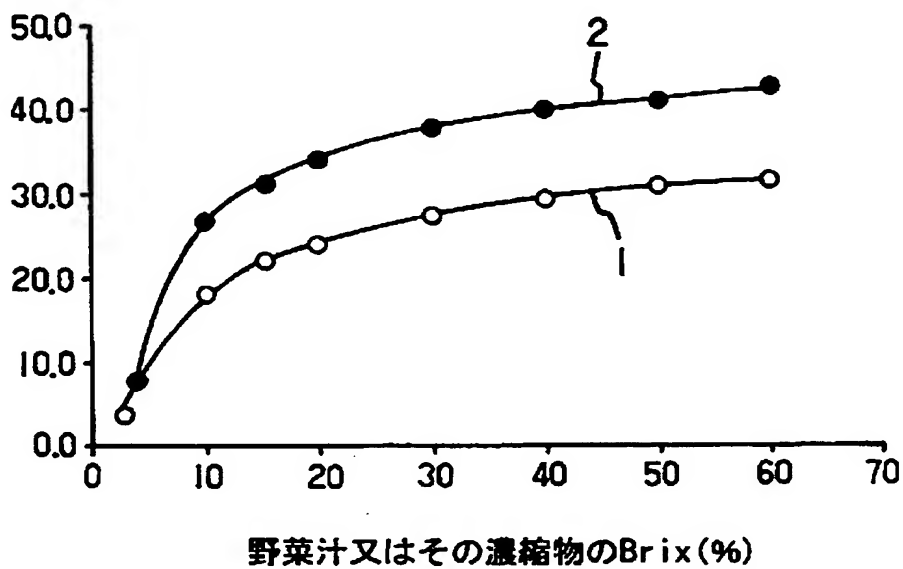
【書類名】 図面

【図 1】



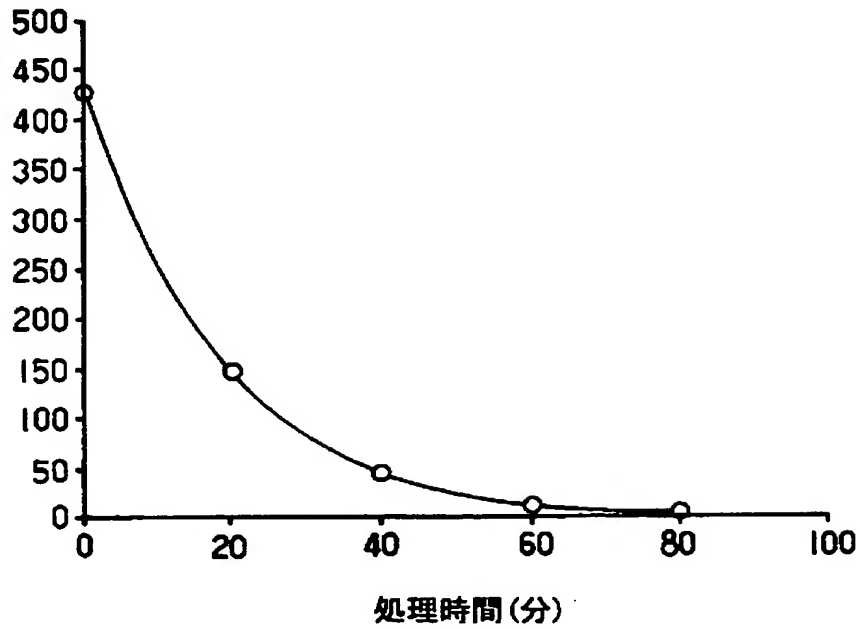
【図 2】

硝酸性窒素の除去効率
(g/h/m^2)



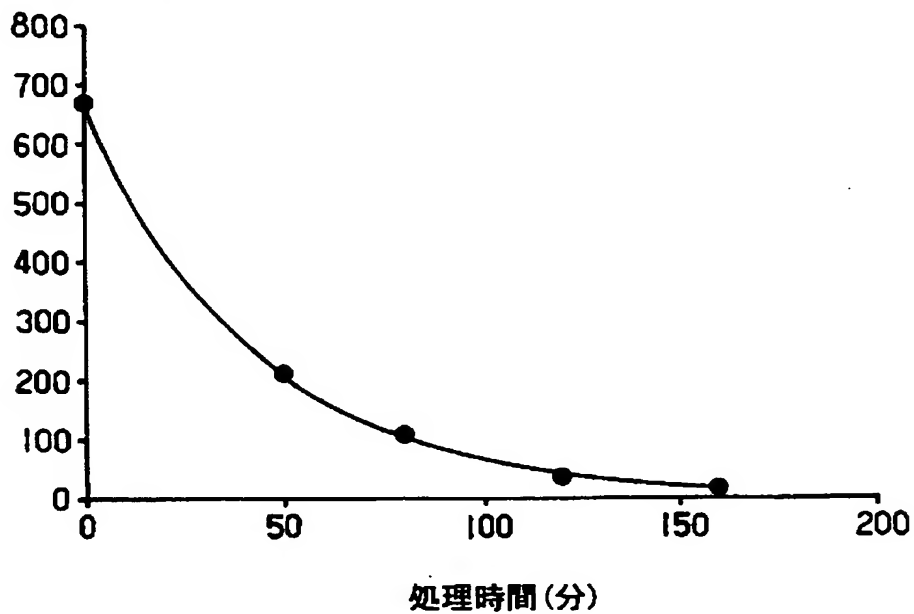
【図 3】

硝酸性窒素の濃度 (ppm)



【図 4】

硝酸性窒素の濃度 (ppm)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

作業性良く、また野菜汁本来の香味を損なうことなく、野菜汁から硝酸性窒素を効率的に除去できる方法を提供する。

【解決手段】

野菜汁を濃縮し、その濃縮物を電気透析した。

【選択図】 図 1

**認定・付加情報**

特許出願の番号	特願 2003-107372
受付番号	50300600715
書類名	特許願
担当官	田丸 三喜男 9079
作成日	平成 15 年 4 月 16 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	503101286
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋小伝馬町 17-17 峰澤ビル 内
【氏名又は名称】	フード・セーフティ・イノベーション技術研究組 合

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100081798
【住所又は居所】	愛知県名古屋市中区上前津 2 丁目 8 番 14 号 矢 頭ビル 7 階
【氏名又は名称】	入山 宏正

次頁無



特願 2 0 0 3 - 1 0 7 3 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 3 1 0 1 2 8 6]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 3 月 1 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋小伝馬町 1 7 - 1 7 峰澤ビル内

氏 名

フード・セーフティ・イノベーション技術研究組合